

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-119693

(43)Date of publication of application : 06.06.1986

(51)Int.Cl.

C25D 5/10

(21)Application number : 59-240089

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 14.11.1984

(72)Inventor : UCHIDA JUNICHI
SHIBUYA ATSUYOSHI
TSUDA TETSUAKI

(54) LAMINATED PLATE STEEL SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled steel sheet having superior corrosion resistance by forming laminated plating consisting of Al plating as an upper layer and Zn alloy plating as an under layer on at least one side of a steel sheet so as to prevent effectively the rising of the upper Al layer and the formation of red rust.

CONSTITUTION: Two-layered plating consisting of Al plating as an upper layer and Zn plating as an under layer is formed on at least one side of a steel sheet by hot dipping, thermal spraying or other method to obtain a double-plated steel sheet having superior corrosion resistance. The preferred amount of the upper Al layer stuck is about 0.1W50g/m². The under Zn alloy layer is made of an alloy which has higher electric potential than pure Zn and functions as a sacrificial anode to prevent the corrosion of the steel sheet, e.g., An-Fe, Zn-Ni, Zn-Co or Zn-Al, and the preferred amount of the An alloy layer stuck is about 1W100g/m².

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-119693

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月6日

C 25 D 5/10

7325-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 積層メッキ鋼板

⑯ 特 願 昭59-240089

⑰ 出 願 昭59(1984)11月14日

⑱ 発 明 者 内 田 淳 一 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内

⑲ 発 明 者 渋谷 敦 義 尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内

⑳ 発 明 者 津 田 哲 明 茨城県鹿島郡鹿島町大字光3番地 住友金属工業株式会社鹿島製鉄所内

㉑ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒ 代 理 人 弁理士 生形 元重 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

積層メッキ鋼板

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも片面に二層メッキ層を有する鋼板であつて、その上層がAlメッキ、下層がZn系合金メッキであることを特徴とする積層メッキ鋼板。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

この発明は、耐食性にすぐれた積層メッキ鋼板に関する。

<従来の技術>

Alメッキ鋼板は、溶融金属浸漬、溶射、真空蒸着、クランプ、非水溶液または溶融塩を用いる電気メッキ等の各種の方法で作られるが、メッキ自体が極めて安定し強い耐食性を有しているものである。

ところがその反面、Alメッキの表面が緻密な酸化膜で覆われるために鋼板に対して十分な電気化学的な犠牲防食機能を有していない。このこと

は、Alメッキ皮膜にキズ等の欠陥部が存在するかまたは薄メッキ等皮膜が不完全であつて鉄地の露出があるような場合、該露出部で鉄の腐食による赤錆の発生を十分に防止できない結果につながる。

このAlメッキの弱点を補う方法として、下層をZnメッキ、上層をAlメッキの積層メッキとする方法が提案されているが、この方法はZnの鋼板に対する犠牲防食性能が大きすぎるため、過防食となつて下層のZnメッキが極めて速い速度で溶出して空洞化し上層のAlメッキ層が浮き上がる等の不都合な現象が避け難いという問題があり、実用上満足のゆくものではない。

<発明の目的>

本発明はAlメッキ皮膜本来の特徴を生かししかもその弱点としての耐赤錆性を大巾に向上せしめ得る積層メッキ鋼板を提案しようとするものである。

<発明の構成>

本発明者らは、Znより電位が貴でありしかも

犠牲防食機能を有する Zn-Fe、Zn-Ni 等の Zn 系合金に腐目し、前記 Zn の代りに Al メッキの下層としてこれらの Zn 系合金メッキを用いることを考え、その組合せの積層メッキ鋼板を試作し、テストしてみた。その結果、Zn 系合金メッキを下層に配することによりその適正な犠牲防食性能によつて過防食が改善されて上層 Al メッキ層の厚き上りが効果的に抑えられ、しかも赤錆についても有効に防止することが可能であることが判明した。

そして、そのみならず Al メッキと Zn 系合金メッキの積層による防食効果は、当初予想したそれぞれ単膜の防食効果を単に加算して得られる水準より遙かに大きな効果を示すものであるという新しい事実が明らかとなつた。これについては、明確な理由を十分に説明するに至っていないが、Al 皮膜と Zn 系合金皮膜との相性等の関係で極めて大きな相乗効果が得られ、防食性の大巾向上が図せられるものと考えられる。

すなわち本発明は、少なくとも片面に二層メッ

100 g/m² が好ましい。この理由は 1 g/m² 未満では、基板に対する被覆が不完全で二層の効果が得られず、また 100 g/m² を超えると、加工性に悪影響を及ぼす。

なお、Zn 系合金としては例えば Zn-Fe、Zn-Ni、Zn-Co、Zn-Al 等の合金であり、純 Zn より電位が貴であり、かつ鋼板に対する犠牲防食機能を有するものである。前記各 Zn 系合金の組成は、Zn-Fe 合金は Fe が 5 ~ 40 %、Zn-Ni 合金は Ni が 5 ~ 30 %、Zn-Co 合金は Co が 5 ~ 30 %、Zn-Al 合金は Al が 5 ~ 60 % の範囲のものが好適である。またこれらのメッキ方法としては、溶融金属浸漬、溶射、真空蒸着、クラッド、電気メッキ等の方法が可能である。

なお、本発明に基づく上記積層鋼板は、常に鋼板の両面に対し適用しなければならないというものでなく、片面についてのみこの構造を適用し他側の面は裸面のままとする、あるいは異なる構造のメッキ面とする、というような形で実施するも何等差し支えない。こうした実施の形態もすべて、

キ層を有する鋼板であつて、その上層が Al メッキ、下層が Zn 系合金メッキであることを特徴とする積層メッキ鋼板を要旨とする。

本発明鋼板はこのように耐食性に極めてすぐれた積層メッキ鋼板であるので、メッキ皮膜を可及的に薄くして加工性、成型性を旨とする薄メッキ鋼板としての利用が可能で、この点に著しい有用性がある。

以下、本発明鋼板を詳細に説明する。

上層の Al メッキ皮膜のメッキ付着量は 0.1 ~ 50 g/m² が好ましい。この理由は 0.1 g/m² 未満では下層に対する被覆が不完全で二層の効果が得られず、また 50 g/m² を超えると加工性に悪影響を及ぼす。また Al メッキの方法としては、真空蒸着、非水溶液または溶融塩を用いる電気メッキの方法等によつて行い。なお Al 皮膜の光沢性、密着性を改良するために Al 皮膜中に 0.1 ~ 20 wt % の Pb, Sn, Mn を含有せしめることも可能である。

下層の Zn 系合金メッキのメッキ付着量は 1 ~

本発明積層鋼板の範疇に含まれるものである。

<発明の効果>

以下実施例を掲げて本発明の効果を説明する。

実施例 1

0.8 mm 厚 × 70 mm 巾 × 100 mm 長の鋼板を表面清浄処理した後、下記により二層メッキを行い各種の供試験板を得た。

下層：Zn-Fe 合金メッキ

ZnSO₄、FeSO₄、Na₂SO₄ を浴成分とする水溶液合金メッキ浴を用いて、皮膜中の Fe 含有量 20 wt %、付着量 20 g/m²、40 g/m² の 2 種類電気メッキを行つた。

上層：Al メッキ

AlCl₃ : NaCl = 65 : 35 (モル比) の混合塩を 180℃ に加熱保持した溶融塩を用いて、上記合金メッキ鋼板に Al メッキ付着量を 0 ~ 20 g/m² の範囲 (付着量 0 g/m² は Al メッキなしの例) で種々に変えて電気メッキを行つた。

また、比較のため Al メッキのみの鋼板および上層が Al メッキで下層が電気 Zn メッキ (使用浴

: ZnSO_4 , Na_2SO_4 浴、付着量 20 g/m^2 , 40 g/m^2) の二層メッキ鋼も製造した。

上記各供試鋼板に対して JIS に基づく塩水噴霧試験により赤錆発生日数を調査して耐食性の評価を行った。結果を第1図に示す。第1図は試験結果としての、上層の Al メッキ付着量と塩水噴霧試験赤錆発生日数との関係を示すグラフであり、Zn-Fe 合金下層でそのメッキ付着量が 40 g/m^2 の場合を曲線 P、同じくメッキ付着量 20 g/m^2 の場合を曲線 Q、純 Zn 下層でそのメッキ付着量が 40 g/m^2 の場合を曲線 R、同じくメッキ付着量 20 g/m^2 の場合を曲線 S、Al メッキ単独の場合を曲線 U でそれぞれ示している。

図において、Al メッキ単独の曲線 U に対し、下層メッキをもつ場合の曲線 P、Q、R、S は何れも耐食性の向上が認められるが、とくに本発明例としての P、Q は各々下層メッキ付着量で対応する R、S (下層純 Zn) に較べても更に相当高い耐食性を示しており、本発明メッキ鋼板が赤錆発防止に著しい効果を発揮することが判る。

第 1 表

上層 付着量 (g/m^2) 下層 付着量 (g/m^2)	0	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
40	1日	3日	28日	40日	55日	92日	150日
80	2日	5日	36日	55日	70日	105日	180日

第1表に見る通り、下層単独の比較例は赤錆発生日数が1~2日であるのに対し、Al と Zn-Fe 合金の二層メッキの本発明例は、上層の付着量が 5.0 g/m^2 で下層付着量が 40 g/m^2 の場合は赤錆発生日数が150日、また同じ上層に下層付着量が 80 g/m^2 の場合は180日という極めてすぐれた性能を示した。

実施例 3

実施例1と同様の鋼板に下記により二層メッキを行い各種の供試鋼板を得た。

下層: Zn-Ni 合金メッキ

ZnSO_4 , NiSO_4 , Na_2SO_4 を浴成分とする水浴液

実施例 2

実施例1と同様の鋼板に下記により二層メッキを行い各種の供試鋼板を得た。

下層: Zn-Fe 合金メッキ

熔融金属浸漬により Zn メッキ (付着量 40 g/m^2 , 80 g/m^2) を行つた後、熱拡散により皮膜中の Fe 含有量が 15 wt% となるように合金化処理して、2種類の Zn-Fe 合金メッキを行つた。

上層: Al メッキ

上記各合金メッキ鋼板を 300°C に加熱し、これらに 1×10^{-5} Torr において真空蒸着法によりメッキ付着量を $0 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲 (メッキ付着量 0 g/m^2 は Al メッキなし) で種々に変えて Al メッキを行つた。

上記各供試鋼板に対して実施例1と同様に塩水噴霧試験を行い、赤錆発生日数を調査した。結果を第1表に示す。

合金メッキ浴を用いて、皮膜中の Ni 含有量 15 wt%, 付着量 2 g/m^2 , 5 g/m^2 , 10 g/m^2 の3種類の電気メッキを行つた。

上層: Al メッキ

AlCl_3 : NaCl : KCl = 60:25:15 (モル比) の混合塩を 180°C に加熱保持した熔融塩に PbCl_2 を加え、皮膜中の Pb 含有量 = 0.5 wt% として、上記合金メッキ鋼板および裸のままの鋼板 (下層付着量 0 g/m^2) に Al メッキ付着量を $0 \sim 10.0 \text{ g/m}^2$ の範囲 (付着量 0 g/m^2 は Al メッキなし) で種々に変えて電気メッキを行つた。

上記各供試鋼板に対して実施例1と同様に塩水噴霧試験を行い、赤錆発生日数を調査した。結果を第2表に示す。

第 2 表

上層付着量 下層付着量 (g/m^2)	0	0.1	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0
0	—	<1日	<1日	<1日	<1日	2日	3日
2	1日	2日	5日	8日	15日	32日	65日
5	2日	4日	11日	16日	35日	60日	90日
10	3日	5日	18日	20日	48日	72日	140日

第2表に見る通り、AlまたはZn-Ni合金メッキのそれぞれ単独の場合は赤錆発生日数が<1日~3日程度であつたものが、本発明例の二層として付着量を増加すると赤錆発生日数は急激に増大し、薄メッキである下層5 g/m^2 、上層10 g/m^2 で90日に、また同じく下層10 g/m^2 、上層10 g/m^2 において140日にも達し、本発明鋼板が薄メッキにおいて極めてすぐれた耐食性を発揮するものであることが確認された。

以上の説明から明らかなように、本発明の積層メッキ鋼板は、下層にZn系合金メッキ、上層に

Alメッキを配したことにより、それら両者の相乗効果により著しく良好な耐食性を確保したものであり、特に加工性、成型性を旨とした薄メッキ鋼板としての実用性が著しく高いものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、下層Zn-Fe合金上層Alの二層、下層Zn上層Alの二層、Alのみの各種のメッキ鋼板におけるAl付着量と塩水噴霧試験赤錆発生日数との関係を示したグラフである。

出願人 住友金属工業株式会社

代理人 井理士 生 形 元 重

代理人 井理士 吉 田 正 二

第 1 図

